

## Verwendung von Platin(II)-Komplexen als lumineszierende Materialien in organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs)

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Platin(II)-Komplexen als Emittermoleküle in organischen Leuchtdioden (OLEDs), die Verwendung der Platin(II)-Komplexe als Licht-emittierende Schicht in OLEDs, eine Licht-emittierende Schicht  
10 enthaltend mindestens einen Platin(II)-Komplex, ein OLED enthaltend diese Licht-emittierende Schicht sowie Vorrichtungen, die ein erfindungsgemäßes OLED enthalten.

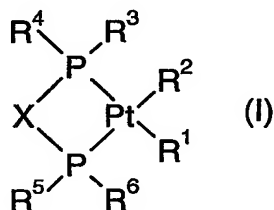
In organischen Leuchtdioden (OLED) wird die Eigenschaft von Materialien ausgenutzt,  
15 Licht zu emittieren, wenn sie durch elektrischen Strom angeregt werden. OLEDs sind insbesondere interessant als Alternative zu Kathodenstrahlröhren und Flüssigkristalldisplays zur Herstellung von Flachbildschirmen. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigeren Stromverbrauchs eignen sich Vorrichtungen, enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, zum Beispiel für Anwendungen in  
20 Handys, Laptops usw.

Es wurden zahlreiche Materialien vorgeschlagen, die bei der Anregung durch elektrischen Strom Licht emittieren.

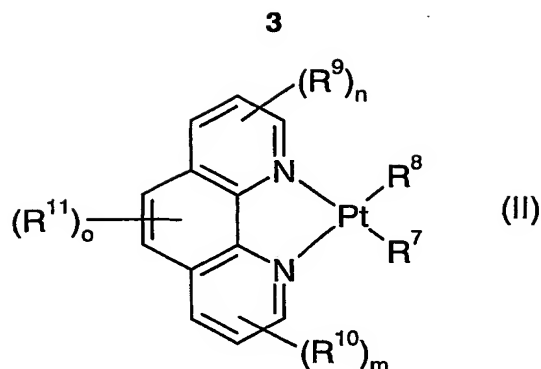
25 WO 02/15645 betrifft OLEDs, die eine Licht-emittierende Schicht aufweisen, die phosphoreszierende Übergangsmetallverbindungen als Gastmaterialien (Dotierstoffe) enthält. Die Übergangsmetallverbindungen, unter anderem Platin-Acetylacetonat-Komplexe, zeigen Elektrophosphoreszenz.

30 WO 01/41512 betrifft OLEDs, die eine Licht-emittierende Schicht aufweisen, die ein Molekül der allgemeinen Formel  $L_2MX$  enthält, wobei M besonders bevorzugt Iridium ist und L ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-(1-Naphthyl)benzooxazol, 2-Phenylbenzooxazol, 2-Phenylbenzothiazol, 7,8-Benzochinolin, Cumaren, Thienylpyridin, Phenylpyridin, Benzothienylpyridin, 3-Methoxy-2-phenylpyridin und Tolyipyridin  
35 und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetylacetonat, Hexafluoracetylacetonat, Salicyliden, Picolinat und 8-Hydroxychinolinat. Gemäß der Beschreibung können die Moleküle der Formel  $L_2MX$  als Dotiermaterialien oder in Substanz in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzt werden. In den Beispielen wird ein Molekül der Formel  $L_2MX$  (Bis(2-phenyl-benzothiazol)iridiumacetylacetonat („BTIr“)) jedoch lediglich als  
40 Dotierstoff eingesetzt.

- WO 00/70655 betrifft elektrolumineszierende Schichten, die als Licht-emittierende Substanz eine phosphoreszierende organometallische Iridiumverbindung oder Osmiumverbindung aufweisen. Bevorzugt wird Tris(2-phenylpyridin)iridium ( $\text{Ir(ppy)}_3$ ) als Licht-emittierende Verbindung eingesetzt. ( $\text{Ir(ppy)}_3$ ) kann in Substanz oder als Dotierstoff, in 4,4'-N,N'-Dicarbazol-biphenyl (CBP) als Wirtsubstanz, eingesetzt werden. Gemäß den Beispielen (Beispiel 2) wird bei Einsatz von ( $\text{Ir(ppy)}_3$ ) in Substanz eine starke Verminderung der Effizienz des OLEDs gegenüber einem Einsatz als Dotierstoff festgestellt.
- Obwohl bereits Verbindungen bekannt sind, die im blauen, roten und grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums Elektrolumineszenz zeigen, ist die Bereitstellung von weiteren Verbindungen, die auch in Substanz als Licht-emittierende Schicht einsetzbar sind, wünschenswert. Unter Elektrolumineszenz ist sowohl Elektrofluoreszenz als auch Elektrophosphoreszenz zu verstehen.
- Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung einer Verbindungs-klasse, die zur Elektrolumineszenz im blauen, roten und grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums geeignet ist, wodurch die Herstellung von Vollfarbendisplays ermöglicht wird. Des Weiteren ist es Aufgabe der vorliegenden Anmeldung, Verbindungen bereitzustellen, die in Substanz, ohne Wirtsubstanzen, als Licht-emittierende Schicht in OLEDs eingesetzt werden können.
- Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von neutralen Platin(II)-Komplexen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- Platin(II)-Phosphinkomplexen der Formel (I)



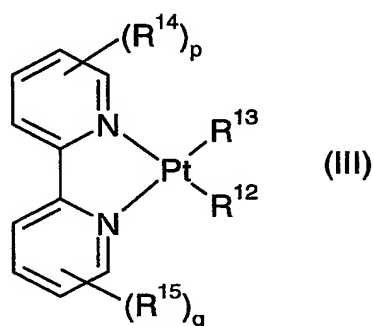
Platin(II)-Bathophen-Komplexen der Formel (II)



und

Platin(II)-bipyridyl-Komplexen der Formel (III)

5



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- |    |  |  |
|----|--|--|
| 10 | $R^1, R^2, R^7,$<br>$R^8, R^{12}, R^{13}$              | unabhängig voneinander CN, Acetylid, Thiocyanat oder Isocyanat, bevorzugt CN oder Acetylid, wobei sowohl Acetylde, die Alkylreste tragen, insbesondere t-Butylreste, als auch Acetylde, die aromatische Reste tragen, geeignet sind; besonders bevorzugt ist CN; |
| 15 | $R^3, R^4, R^5, R^6,$<br>$R^9, R^{10}, R^{14}, R^{15}$ | unabhängig voneinander eine Aryl-, Alkyl-, Heteroaryl- oder Alkenylgruppe, bevorzugt eine Aryl- oder Alkylgruppe;  |
|    | X  | eine Arylengruppe oder eine Heteroarylengruppe;  |
|    | o  | 0 bis 2, bevorzugt 0;  |
| 20 | p, q   | unabhängig voneinander 0 bis 4, bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt befinden sich die Gruppen $R^{14}$ und $R^{15}$ in 4- und 7-Position des Bipyridyl-Liganden, wenn p und q 1 bedeuten;  |
|    | n, m   | unabhängig voneinander 0 bis 3, bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt befinden sich die Gruppen $R^9$ und $R^{10}$ in 4- und 7-Position des Bathophen-Liganden, wenn n und m 1 bedeuten,   |
| 25 |  | wobei für den Fall, dass m, n, o, p bzw. q 0 sind, die entsprechenden Teile der Bathophen- bzw. Bipyridyl-Liganden Wasserstoffatome tragen, d.h. unsubstituiert sind,  |

als Emitttermoleküle in organischen Licht-emittierenden Dioden, gelöst.

5 Platin(II)-Komplexe sind im Stand der Technik bekannt. So ist in Vogler, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5625 bis 5627 des Komplexes  $\text{Pt}(\text{Bathophen})(\text{CN})_2$  (Bathophen = 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) offenbart. Bezüglich der Elektrolumineszenz dieses Pt-Komplexes werden keine Angaben gemacht.

10 Yam et al. Coordination Chemistry Reviews 229 (2002) 123 bis 132 betrifft Lumineszenzstudien von dinuklearen Platin(II)-Alkynyl-Komplexen und deren Gemischmetall Platin(II)-Kupfer(I) und Platin(II)-Silber(I)-Komplexen. Die untersuchten Platin(II)-Komplexe sind dinukleare Komplexe. Es wurde eine Rotverschiebung der dinuklearen Komplexe im Vergleich zu einem ebenfalls untersuchten mononuklearen Komplex,  $\text{trans}[\text{Pt}(\text{dppm-P})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ , festgestellt.

15 In Crosby et al. Coordination Chemistry Reviews 171 (1998) 407 bis 417 werden die Charakteristiken von elektronisch angeregten Zuständen von Übergangsmetall-Komplexen untersucht. Die Untersuchung erfolgt an den Komplexen  $\text{Pt}(2,2'\text{-bipyridin})(\text{CN})_2$  und  $\text{Pt}(2,2'\text{-bipyridin})\text{Cl}_2$ , die in ihrer festen Form lineare Ketten bilden und an  $\text{Pt}(2\text{-phenylpyridin})_2$ , das in diskreten dimeren Einheiten kristallisiert.

20 Che et al. Inorg. Chem. 2002, 41, 3866 bis 3875 betrifft Metall-Metallwechselwirkungen in dinuklearen  $d^8$ -Metallcyanid-Komplexen, die Phosphinliganden aufweisen. Als Komplexe werden  $\text{trans}[\text{M}_2(\mu\text{-diphosphin})_2(\text{CN})_4]$  und  $\text{trans}[\text{M}(\text{phosphin})_2(\text{CN})_2]$  untersucht, wobei M Pt oder Ni ist. Gemäß Tabelle 3, Seite 3871 ist der mononukleare Komplex  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{CN})_2]$  in Dichlormethan nicht emittierend.

30 Keines der vorstehend genannten Dokumente betrifft die Elektrolumineszenz der darin offenbarten Komplexe, auf der der Einsatz von Verbindungen als Emittersubstanzen in OLEDs basiert.

35 Die Eignung von Platin(II)-Komplexen der Formeln I, II oder III gemäß der vorliegenden Erfindung als Licht-emittierende Substanzen in OLEDs, wobei die Substanzen dieses Strukturtyps gemäß Formel I, II oder III zur Elektrolumineszenz im roten, grünen und blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums geeignet sind, ist somit in keinem der vorstehend genannten Dokumente erwähnt.

40 Es wurde daher gefunden, dass die Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II und III gemäß der vorliegenden Anmeldung als Licht-emittierende Substanzen in OLEDs zur Herstellung von Vollfarbendisplays geeignet sind.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung haben die Begriffe Arylrest oder -gruppe, Heteroarylrest oder -gruppe, Alkylrest oder -gruppe, Alkenylrest oder -gruppe, Arylenrest oder -gruppe und Heteroarylenrest oder -gruppe die folgenden Bedeutungen:

- 5 Unter einem Arylrest (oder -gruppe) ist ein Rest mit einem Grundgerüst von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen, der aus einem aromatischen Ring oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen aufgebaut ist. Geeignete Grundgerüste sind zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phe-  
10 nanthrenyl. Dieses Grundgerüst kann unsubstituiert sein (d. h., dass alle Kohlenstoffatome, die substituierbar sind, Wasserstoffatome tragen), oder an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind zum Beispiel Alkylreste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, Arylreste, bevor-  
15 zugt C<sub>6</sub>-Arylreste, die wiederum substituiert oder unsubstituiert sein können, Heteroarylreste, bevorzugt Heteroarylreste, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, besonders bevorzugt Pyridylreste, Alkenylreste, bevorzugt Alkenylreste, die eine Doppel-  
20 bindung tragen, besonders bevorzugt Alkenylreste mit einer Doppelbindung und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung. Unter Gruppen mit Donorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen +I- und/oder +M-Effekt aufwei-  
25 sen, und unter Gruppen mit Akzeptorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen -I- und/oder -M-Effekt aufweisen. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind Halogenreste, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyreste, Carbonyl-  
30 reste, Esterreste, Aminreste, Amidreste, CH<sub>2</sub>F-Gruppen, CHF<sub>2</sub>-Gruppen, CF<sub>3</sub>-Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen oder SCN-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt tragen die Arylreste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, F, Cl und Alkoxy, oder die Arylreste sind unsubstituiert. Bevorzugt ist der Arylrest oder die A-  
35 rylgruppe ein C<sub>6</sub>-Arylrest, der gegebenenfalls mit mindestens einem der vorstehend genannten Substituenten substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der C<sub>6</sub>-Arylrest keinen, einen oder zwei der vorstehend genannten Substituenten auf, wobei der eine Substituent bevorzugt in para-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes  
40 angeordnet ist und - im Falle von zwei Substituenten - diese jeweils in meta-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet sind. Ganz besonders bevorzugt ist der C<sub>6</sub>-Arylrest ein unsubstituierter Phenylrest.
- 35 Unter einem Heteroarylrest oder einer Heteroarylgruppe sind Reste zu verstehen, die sich von den vorstehend genannten Arylresten dadurch unterscheiden, dass in dem Grundgerüst der Arylreste mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom er-  
40 setzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Ganz besonders bevorzugt sind ein oder zwei Kohlenstoffatome des Grundgerüsts der Arylreste durch Heteroatome ersetzt. Insbesondere bevorzugt ist das Grundgerüst ausgewählt aus elektronenrei-  
chen Systemen wie Pyridyl, cyclischen Estern, cyclischen Amiden und fünfgliedrigen

Heteroaromaten wie Pyrrol, Furane. Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind die selben, die bereits bezüglich der Arylgruppen genannt wurden.

- 5 Unter einem Alkylrest oder einer Alkylgruppe ist ein Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Alkylrest kann verzweigt oder unverzweigt sein und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, bevorzugt N, O oder S unterbrochen sein. Des Weiteren kann dieser Alkylrest mit einem oder mehreren der bezüglich  
10 der Arylgruppen genannten Substituenten substituiert sein. Es ist ebenfalls möglich, dass der Alkylrest eine oder mehrere Arylgruppen trägt. Dabei sind alle der vorstehend aufgeführten Arylgruppen geeignet. Besonders bevorzugt sind die Alkylreste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, i-Butyl, n-Butyl, t-Butyl, sec-Butyl, i-Pentyl, n-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl und  
15 sec-Hexyl. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl, i-Propyl und n-Hexyl.

- Unter einem Alkenylrest oder einer Alkenylgruppe ist ein Rest zu verstehen, der den vorstehend genannten Alkylresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen entspricht, mit dem Unterschied, dass mindestens eine C-C-Einfachbindung des Alkylrests durch  
20 eine C-C-Doppelbindung ersetzt ist. Bevorzugt weist der Alkenylrest eine oder zwei Doppelbindungen auf.

- Unter einer Arylengruppe bzw. einem Arylenrest ist eine Gruppe mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Geeignete Gruppen  
25 sind beispielsweise Phenylengruppen, bevorzugt Phenylengruppen, die in 1- und 2-Position mit jeweils einem der P-Atome gemäß Formel I verknüpft sind, Naphthalindiylgruppen, bevorzugt Naphthalindiylgruppen, die in 2- und 3-Position oder in 4- und 5-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft sind, Anthracendiylgruppen, bevorzugt Anthracendiylgruppen, die in 2- und 3-Position oder 4- und  
30 10-Position oder 4- und 5-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft sind, Phenanthrendiylgruppen, bevorzugt Phenanthrendiylgruppen, die in der 2- und 3-Position oder in der 4- und 5-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft sind, Biphenylengruppen, bevorzugt 1,1'-Biphenylen, besonders bevorzugt 1,1'-Biphenylengruppen, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der  
35 beiden P-Atome der Formel I verknüpft sind, Binaphthylengruppen, bevorzugt 1,1'-Binaphthylengruppen, besonders bevorzugt 1,1'-Binaphthylengruppen, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft sind, Xanthylengruppen, bevorzugt Xanthylengruppen, die in 4- und 5-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft sind, besonders bevorzugt Xanthylengruppen, die in 9- und 9'-Position jeweils H oder eine Methylgruppe tragen, des Weiteren sind Triphenylengruppen, Stilbendiylgruppen, Distilbendiylgruppen sowie  
40

weitere Gruppen, die kondensierte Ringe, bevorzugt kondensierte 6-gliedrige Ringe, aufweisen, als Arylengruppen geeignet.

Die vorstehend genannten Arylengruppen oder -reste können unsubstituiert oder substituiert sein. Geeignete Substituenten sind zum Beispiel Alkylreste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, Arylreste, bevorzugt C<sub>6</sub>-Arylreste, die wiederum substituiert oder unsubstituiert sein können, Heteroarylreste, bevorzugt Heteroarylreste, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, besonders bevorzugt Pyridylreste, Alkenylreste, bevorzugt Alkenylreste, die eine Doppelbindung tragen, besonders bevorzugt Alkenylreste mit einer Doppelbindung und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung. Unter Gruppen mit Donorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen +I- und/oder +M-Effekt aufweisen, und unter Gruppen mit Akzeptorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen -I- und/oder -M-Effekt aufweisen. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind Halogenreste, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyreste, Carbonylreste, Esterreste, Aminreste, Amidreste, CH<sub>2</sub>F-Gruppen, CHF<sub>2</sub>-Gruppen, CF<sub>3</sub>-Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen oder SCN-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt tragen die Arylenreste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, F, Cl und Alkoxy. Die geeignete Anzahl möglicher Substituenten richtet sich nach der entsprechenden Verbindung und ist dem Fachmann bekannt. Bevorzugt sind die vorstehend genannten Verbindungen unsubstituiert oder weisen einen oder zwei Substituenten auf. Ganz besonders bevorzugt sind die vorstehend genannten Verbindungen unsubstituiert. Bevorzugte Arylengruppen oder -reste sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenylengruppen, die in 1- und 2-Position mit jeweils einem der P-Atome gemäß Formel I verknüpft sind, und besonders bevorzugt unsubstituiert sind, Naphthalindiylgruppen, die in 2- und 3-Position oder in 4- und 5-Position mit jeweils einem der P-Atome gemäß Formel I verknüpft sind, und besonders bevorzugt unsubstituiert sind, und 1,1'-Binaphthylengruppen, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der P-Atome der Formel I verknüpft sind, und besonders bevorzugt unsubstituiert sind.

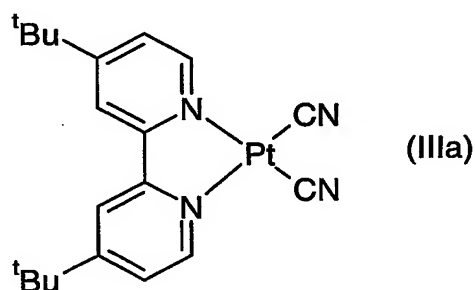
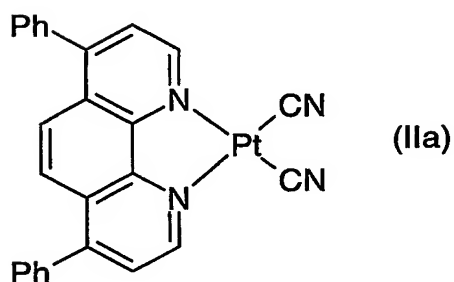
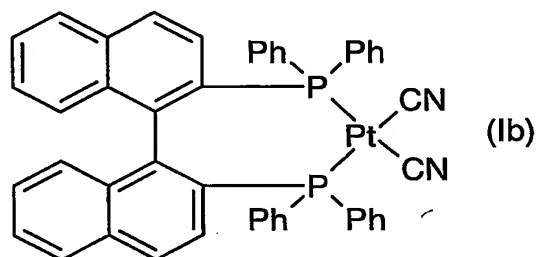
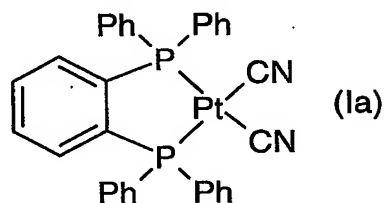
Geeignete Heteroarylengruppen sind solche, in denen mindestens eine CH-Einheit der vorstehend genannten Verbindungen durch eine Einheit enthaltend ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Bor, besonders bevorzugt Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, ganz besonders bevorzugt Stickstoff, ersetzt ist. Bevorzugt sind ein oder zwei CH-Gruppen der vorstehend genannten Verbindungen durch eines der vorstehend genannten Heteroatome ersetzt.

Geeignete Heteroarylengruppen, die Stickstoff als Heteroatom aufweisen, sind Pyridindiylgruppen, Diazaphenylengruppen, Chinolindiylgruppen, Chinoxalindiylgruppen, Aziridindiylgruppen, Bipyridylgruppen, Phenanthrolindiylgruppen, wobei jeweils eine Ver-

- knüpfung mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I möglich ist. Geeignete Gruppen, die andere Heteroatome außer Stickstoffatomen enthalten, sind dem Fachmann bekannt. Die Heteroarylengruppen können unsubstituiert oder substituiert sein, wobei die Zahl der Substituenten von der jeweiligen Heteroarylengruppe abhängig ist.
- 5 Geeignete Substituenten sind die selben, die bereits vorstehend bezüglich der Arylenreste genannt sind. In einer Ausführungsform sind die Heteroarylengruppen unsubstituiert oder tragen einen oder zwei Substituenten, ganz besonders bevorzugt sind die Heteroarylengruppen unsubstituiert.
- 10 Bevorzugte Platin(II)-Komplexe der Formel I sind solche, in denen  $R^1$  und  $R^2$  CN oder Acetylid, besonders bevorzugt CN bedeuten und  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  einen Arylrest, bevorzugt einen Phenylrest, der wie vorstehend genannt substituiert oder unsubstituiert sein kann, besonders bevorzugt einen unsubstituierten Phenylrest bedeuten, und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Phenyengruppe, die in der 1- und
- 15 2-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, und besonders bevorzugt unsubstituiert ist, einer Naphthalindiylgruppe, die in 2- und 3-Position oder 4- und 5-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, wobei die Naphthalindiylgruppe besonders bevorzugt unsubstituiert ist, einer Phenanthrendiylgruppe, die in 2- und 3-Position oder in 4- und 5-Position mit jeweils einem
- 20 der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, wobei die Phenanthrenylengruppe besonders bevorzugt unsubstituiert ist, einer 1,1'-Biphenylengruppe, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, wobei die Biphenylengruppe besonders bevorzugt unsubstituiert ist, und einer 1,1'-Binaphthylengruppe, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome
- 25 der Formel I verknüpft ist, wobei die Binaphthylengruppe besonders bevorzugt unsubstituiert ist. Besonders bevorzugt ist X ausgewählt aus einer unsubstituierten Phenylen-Gruppe, die in 1- und 2-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, und einer 1,1'-Binaphthylengruppe, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, und unsubstituiert ist.
- 30 Bevorzugte Platin(II)-Bathophenkomplexe der Formel II sind solche, worin  $R^7$  und  $R^8$  Acetylid oder CN, besonders bevorzugt CN, bedeuten und m, n und o 0 oder 1 bedeuten, wobei, wenn o = 0 bedeutet, die Bathophen-Gruppe unsubstituiert ist und, wenn m, n und o unabhängig voneinander 1 bedeuten, die Bathophengruppe mit den bereits
- 35 vorstehend erwähnten Substituenten substituiert ist, wobei die Substituenten  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  der Bathophen-Gruppe der Formel (II) besonders bevorzugt unsubstituiertes Phenyl bedeuten. Ganz besonders bevorzugt sind m, n und o = 0 oder o ist 0 und m und n sind 1, wobei  $R^9$  und  $R^{10}$  ganz besonders bevorzugt unsubstituiertes Phenyl bedeuten. Insbesondere bevorzugt befinden sich die Substituenten  $R^9$  und  $R^{10}$  in der 4-
- 40 und 7-Position des Bathophenrestes, wenn m und n 1 bedeuten.



- Bei dem Platin(II)-Bipyridyl-Komplex der Formel III handelt es sich bevorzugt um einen Komplex, worin  $R^{12}$  und  $R^{13}$  Acetylid oder CN, bevorzugt CN, bedeuten und p und q 0 oder 1 bedeuten, wobei bevorzugt entweder sowohl p als auch q 0 bedeuten oder sowohl p als auch q 1 bedeuten. Für den Fall, dass p bzw. q 1 bedeuten, sind  $R^{14}$  und  $R^{15}$  Substituenten wie vorstehend definiert. Ganz besonders bevorzugt sind  $R^{14}$  und  $R^{15}$  tert-Butyl. Insbesondere bevorzugt befinden sich die Substituenten  $R^{14}$  und  $R^{15}$  für den Fall, dass p und q = 1 bedeuten in 4- und 7-Position des Bipyridylrests.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von Pt(II)-Komplexen der Formeln II oder III, worin in den Platin(II)-Komplexen der Formel II und den Platin(II)-Komplexen der Formel III  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  CN, m, n, p, q 0 oder 1 und o 0 bedeuten, und – wenn m, n = 1 bedeuten –  $R^9$  und  $R^{10}$  unsubstituiertes Phenyl bedeuten und – wenn p, q 1 bedeuten –  $R^{14}$  und  $R^{15}$  tert-Bu bedeuten.
- Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und III sind die im Folgenden aufgeführten Formeln



- Die vorstehend genannten neutralen Übergangsmetall-Komplexe sind hervorragend als Emittiermoleküle in organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs) geeignet. Durch einfache Variationen der Liganden ist es möglich, Übergangsmetall-Komplexe bereit zu stellen, die Elektrolumineszenz im roten, grünen sowie insbesondere im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen. Die erfindungsgemäß verwendeten neutralen Übergangsmetall-Komplexe eignen sich daher für den Einsatz in technisch verwendbaren Vollfarbendisplays.

Die Herstellung der Platin(II)-Komplexe erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

5 Übliche Verfahren sind zum Beispiel die Deprotonierung von den den Liganden der Verbindungen der Formeln I, II und III entsprechenden Ligandvorläufern und anschließende, im Allgemeinen in situ, Umsetzung mit geeigneten Pt enthaltenden Metallkomplexen. Des Weiteren ist die Herstellung der Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II, und III durch direkte Umsetzung der neutralen, den Liganden der Platin(II)-Komplexe entsprechenden Ligandvorläufer mit den geeigneten Platin(II)-Komplexen möglich, was  
10 bevorzugt ist.

Geeignete Ligandvorläufer, die zu den Liganden der Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II und III führen, sind dem Fachmann bekannt.

15 Erfolgt eine Deprotonierung der Liganden, so kann diese durch basische Metallate, basische Anionen wie Metallacetate, Acetylacetonate oder Alkoxylate oder externe Basen wie KO<sup>t</sup>Bu, NaO<sup>t</sup>Bu, LiO<sup>t</sup>Bu, NaH, Silylamide sowie Phosphazenenbasen erfolgen.

Geeignete als Ausgangsverbindung einsetzbare Platinkomplexe sind dem Fachmann  
20 bekannt und enthalten bevorzugt Reste der Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, bzw. R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> bzw. R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup>. Somit sind bevorzugte Platinkomplexe Platin-Acetylidkomplexe und Platin-Cyanidkomplexe wie Pt(CN)<sub>2</sub>. Die Platin-Acetylidkomplexe können z.B. durch Umsetzung des entsprechenden Platin-Chloridkomplex, z.B. [Pt(dppm)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> mit einem Acetylid, z.B. Li-Acetylid oder Quecksilberacetylid erhalten werden. Geeignete Verfahren zur  
25 Herstellung von Platin-Acetyliden sind in Yam et al. Coordination Chemistry Reviews 229 (2002) 123-132 und der darin zitierten Literatur offenbart.

Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannt und sind bevorzugt ausgewählt aus aromatischen,  
30 aliphatischen Lösungsmitteln, Ethern, Alkoholen, und polaren aprotischen Lösungsmitteln. Besonders geeignete polare aprotische Lösungsmittel sind Dimethylformamid und Dimethylacetamid.

Das molare Verhältnis von eingesetztem Platinkomplex zu eingesetztem Ligandvorläufer beträgt bevorzugt 0,7 : 1,0 bis 1,5 : 1,0, besonders bevorzugt 0,9 : 1,0 bis 1,1 : 1,  
35 ganz besonders bevorzugt 1 : 1.

Bevorzugt werden die Platin(II)komplexe der Formeln I, II und III, durch direkte Umsetzung des entsprechenden Ligandvorläufers mit einem Platinkomplex erhalten. Diese  
40 Umsetzung erfolgt besonders bevorzugt in einem polaren aprotischen Lösungsmittel in

den bereits vorstehend angegebenen molaren Verhältnissen von Platinkomplexen und eingesetzten Ligandvorläufern.

Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200 °C, bevorzugt 70 bis 180 °C, besonders bevorzugt bei dem Siedepunkt des eingesetzten Lösungsmittels.

Die Reaktionsdauer ist abhängig von dem gewünschten Platin(II)-Komplex und beträgt im Allgemeinen von 1 h bis 50 h, bevorzugt 2 h bis 30 h, besonders bevorzugt 5 h bis 25 h.

Der erhaltene Platin(II)-Komplex der Formeln I, II, bzw. III wird nach dem Fachmann bekannten Methoden aufgearbeitet. Beispielsweise wird das während der Umsetzung ausgefallene Produkt filtriert, gewaschen, zum Beispiel mit Ether, insbesondere Diethylether, und anschließend getrocknet. Durch Umkristallisation, zum Beispiel aus Dichlormethan/Diethylether oder Dichlorethan/Diethylether, werden hochreine Platin(II)-Komplexe erhalten.

Die erfindungsgemäß verwendeten Platin(II)-Komplexe der Formeln (I), (II) oder (III) eignen sich hervorragend als Emittersubstanzen, da sie eine Emission (Elektrolumineszenz) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Mit Hilfe der erfindungsgemäß verwendeten Platin(II)-Komplexe als Emittersubstanzen ist es möglich, Verbindungen bereit zu stellen, die Elektrolumineszenz im roten, grünen sowie im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Somit ist es möglich mit Hilfe der erfindungsgemäß verwendeten Platin(II)-Komplexe als Emittersubstanzen technisch einsetzbare Vollfarbendisplays bereit zu stellen.

Bei den Platin(II)-Komplexen, insbesondere bei den Platin(II)-Komplexen der Formel I, handelt es sich bevorzugt um einkernige Komplexe. Diese sind bevorzugt nicht nur in Lösung einkernig, sondern auch im Festkörper. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft daher die Verwendung der Platin(II)-Komplexe gemäß den Formeln I, II, und III, wobei Platin(II)-Komplexe der Formel I besonders bevorzugt sind, wobei die Komplexe einkernige Komplexe sind. Besonders bevorzugte einkernige Komplexe sind die als besonders bevorzugt bezeichneten Platin(II)-Komplexe, die bereits vorstehend erwähnt wurden.

Eine besondere Eigenschaft der Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II und III ist, dass diese im Festkörper Lumineszenz, besonders bevorzugt Elektrolumineszenz, im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen. Diese im Festkörper lumi-

neszierenden Komplexe können in Substanz, also ohne weitere Zusätze, als Emittersubstanzen in OLEDs eingesetzt werden. Dadurch kann ein OLED mit einer Licht-emittierenden Schicht hergestellt werden, wobei keine aufwendige Coverdampfung eines Matrixmaterials mit der Emittersubstanz erforderlich ist. Einkernige Platin(II)-Komplexe, die im Festkörper Lumineszenz, insbesondere Elektrolumineszenz, zeigen sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung von Platin(II)-Komplexen der Formeln I, II und III, besonders bevorzugt von Platin(II)-Komplexen der Formel I, als Licht-emittierende Schicht in OLEDs.

Organische Licht-emittierende Dioden sind grundsätzlich aus mehreren Schichten aufgebaut:

1. Anode
2. Löcher-transportierende Schicht
3. Licht-emittierende Schicht
4. Elektronen-transportierende Schicht
5. Kathode

Die Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II, und III, bevorzugt die Komplexe der Formel I, werden bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht als Emittermoleküle eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Platin(II)-Komplex der Formeln I, II und/oder III, bevorzugt mindestens einen Komplex der Formel I, als Emittermolekül. Bevorzugte Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II und III, insbesondere Platin(II)-Komplexe der Formel I, sind bereits vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II und III können in Substanz – ohne weitere Zusätze - in der Licht-emittierenden Schicht vorliegen. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass neben den erfindungsgemäß eingesetzten Platin(II)-Komplexen der Formeln I, II oder III weitere Verbindungen in der Licht-emittierenden Schicht vorliegen. Beispielsweise kann ein fluoreszierender Farbstoff anwesend sein, um die Emissionsfarbe des als Emittermoleküls eingesetzten Platin(II)-Komplexes zu verändern. Des Weiteren kann ein Verdünnungsmaterial eingesetzt werden. Dieses Verdünnungsmaterial kann ein Polymer sein, zum Beispiel Poly(N-vinylcarbazol) oder Polysilan. Das Verdünnungsmaterial kann jedoch ebenfalls ein kleines Molekül sein, zum Beispiel 4,4'-N,N'-Dicarbazolbiphenyl (CDP) oder tertiäre aromatische Amine. Wenn ein Verdünnungsmaterial eingesetzt wird, beträgt der Anteil der erfindungsge-

mäß eingesetzten Platin(II)-Komplexe in der Licht-emittierenden Schicht im Allgemeinen weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%. Bevorzugt werden die Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II und III in Substanz eingesetzt, wodurch eine aufwendige Coverdampfung der Platin(II)-Komplexe mit einem Matrixmaterial (Verdünnungsmaterial oder fluoreszierender Farbstoff) vermieden wird. Dafür ist es wesentlich, dass die Platin(II)-Komplexe im Festkörper lumineszieren. Die Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II und III zeigen im Festkörper Lumineszenz. Somit enthält die Licht-emittierende Schicht bevorzugt mindestens einen Platin(II)-Komplex der Formel I, II, oder III, bevorzugt einen Platin(II)-Komplex der Formel I und kein Matrixmaterial ausgewählt aus Verdünnungsmaterial und fluoreszierendem Farbstoff.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist in einer bevorzugten Ausführungsform eine Licht-emittierende Schicht bestehend aus mindestens einem Platin(II)-Komplex der Formeln I, II und/oder III, bevorzugt bestehend aus mindestens einem Komplex der Formel I, als Emittermolekül. Bevorzugte Komplexe der Formeln I, II und III wurden bereits vorstehend genannt.

Die einzelnen der vorstehend genannten Schichten des OLEDs können wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die Löcher-transportierende Schicht aus einer Schicht aufgebaut sein in die aus der Elektrode Löcher injiziert werden und einer Schicht, die die Löcher von der Loch injizierenden Schicht weg in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Die Elektronen-transportierende Schicht kann ebenfalls aus mehreren Schichten bestehen, zum Beispiel einer Schicht, worin Elektronen durch die Elektrode injiziert werden, und einer Schicht, die aus der Elektronen-injizierenden Schicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Diese genannten Schichten werden jeweils nach Faktoren wie Energieniveau, Temperaturresistenz und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie Energiedifferenz der genannten Schichten mit den organischen Schichten oder den Metallelektroden ausgewählt. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäß als Emittersubstanzen verwendeten Platin(II)-Komplexe angepasst ist.

Um besonders effiziente OLEDs zu erhalten, sollte das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Loch-transportierenden Schicht mit der Arbeitsfunktion der Anode angeglichen sein und das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der elektronen-transportierenden Schicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein OLED enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht. Die weiteren Schichten in dem OLED können aus einem beliebigen Material aufgebaut sein, das üblicherweise in solchen Schichten eingesetzt wird und dem Fachmann bekannt ist.

5

Die Anode (1) ist eine Elektrode, die positive Ladungsträger bereitstellt. Sie kann zum Beispiel aus Materialien aufgebaut sein, die ein Metall, eine Mischung verschiedener Metalle, eine Metalllegierung, ein Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Metalloxide enthält. Alternativ kann die Anode ein leitendes Polymer sein. Geeignete Metalle umfassen die Metalle der Gruppen 11, 4, 5 und 6 des Periodensystems der Elemente sowie die Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10. Wenn die Anode lichtdurchlässig sein soll, werden im Allgemeinen gemischte Metalloxide der Gruppen 12, 13 und 14 des Periodensystems der Elemente eingesetzt, zum Beispiel Indium-Zinn-Oxid (ITO). Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode (1) ein organisches Material, zum Beispiel Polyanilin enthält, wie beispielsweise in Nature, Vol. 357, Seiten 477 bis 479 (11. Juni 1992) beschrieben ist. Zumindest entweder die Anode oder die Kathode sollten mindestens teilweise transparent sein, um das gebildete Licht auskoppeln zu können.

Geeignete Lochtransportmaterialien für die Schicht (2) des erfindungsgemäßen OLEDs sind zum Beispiel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 4. Auflage, Vol. 18, Seiten 837 bis 860, 1996 offenbart. Sowohl Löcher transportierende Moleküle als auch Polymere können als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl ( $\alpha$ -NPD), N, N'-Diphenyl-N, N'-Bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)-phenyl]cyclohexan (TAPC), N, N'-Bis(4-methylphenyl)-N, N'-Bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamin (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylendiamin (PDA),  $\alpha$ -Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrol (TPS), p-(Diethylamino)-benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH), Triphenylamin (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methyl-phenyl)methan (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl]pyrazolin (PPR oder DEASP), 1,2-trans-Bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutan (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TTB) und Porphyrinverbindungen wie Kupferphthalocyanine. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylcarbazolen, (Phenylmethyl)polysilanen und Polyanilinen. Es ist ebenfalls möglich, Löcher transportierende Polymere durch Dotieren Löcher transportierender Moleküle in Polymere wie Polystyrol und Polycarbonat zu erhalten. Geeignete Löcher transportierende Moleküle sind die bereits vorstehend genannten Moleküle.

Geeignete Elektronen transportierende Materialien für die Schicht (4) der erfindungsgemäßen OLEDs umfassen mit oxinoiden Verbindungen chelatisierte Metalle wie Tris(8-hydroxychinolato)aluminium ( $\text{Alq}_3$ ), Verbindungen auf Phenanthrolinbasis wie 2,9-Dimethyl, 4,7-Diphenyl-1, 10-phenanthrolin (DDPA) oder 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (DPA) und Azolverbindungen wie 2-(4-Biphenylyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) und 3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazol (TAZ). Dabei kann die Schicht (4) sowohl zur Erleichterung des Elektronentransports dienen als auch als Pufferschicht oder als Sperrschicht, um ein Quenchen des Excitons an den Grenzflächen der Schichten des OLEDs zu vermeiden. Vorzugsweise verbessert die Schicht (4) die Beweglichkeit der Elektronen und reduziert ein Quenchen des Excitons.

Die Kathode (5) ist eine Elektrode, die zur Einführung von Elektronen oder negativen Ladungsträgern dient. Die Kathode kann jedes Metall oder Nichtmetall sein, das eine geringere Arbeitsfunktion aufweist als die Anode. Geeignete Materialien für die Kathode sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen der Gruppe 1, zum Beispiel Li, Cs, Erdalkalimetallen der Gruppe 2, Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente, umfassend die Seltenerdmetalle und die Lanthanide und Aktinide. Des Weiteren können Metalle wie Aluminium, Indium, Calcium, Barium, Samarium und Magnesium sowie Kombinationen davon eingesetzt werden. Weiterhin können Lithium enthaltende organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organischen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Operating Voltage) zu vermindern.

Das OLED gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich weitere Schichten enthalten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise kann zwischen der Schicht (2) und der Licht emittierenden Schicht (3) eine Schicht aufgebracht sein, die den Transport der positiven Ladung erleichtert und/oder die Bänderlücke der Schichten aneinander anpasst. Alternativ kann diese weitere Schicht als Schutzschicht dienen. In analoger Weise können zusätzliche Schichten zwischen der Licht emittierenden Schicht (3) und der Schicht (4) vorhanden sein, um den Transport der negativen Ladung zu erleichtern und/oder die Bänderlücke zwischen den Schichten aneinander anzupassen. Alternativ kann diese Schicht als Schutzschicht dienen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (5) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:

- eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löcher-transportierenden Schicht (2);
- eine Blockschicht für Elektronen zwischen der Löcher-transportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);
- 5 - eine Blockschicht für Löcher zwischen der Licht-emittierenden Schicht (3) und der Elektronen-transportierenden Schicht (4);
- eine Elektronen-Injektionsschicht zwischen der Elektronen-transportierenden Schicht (4) und der Kathode (5).

Dem Fachmann ist bekannt, wie er (zum Beispiel auf Basis von elektrochemischen  
10 Untersuchungen) geeignete Materialien auswählen muss. Geeignete Materialien für die einzelnen Schichten sind dem Fachmann bekannt und z.B. in WO 00/70655 offenbart.

Des Weiteren kann jede der genannten Schichten des erfindungsgemäßen OLEDs aus  
zwei oder mehreren Schichten ausgebaut sein. Des Weiteren ist es möglich, dass eini-  
15 ge oder alle der Schichten (1), (2), (3), (4) und (5) oberflächenbehandelt sind, um die Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten ist bevorzugt dadurch bestimmt, ein OLED mit einer hohen Effizienz zu erhalten.

20 Die Herstellung des erfindungsgemäßen OLEDs kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird das OLED durch aufeinanderfolgende Dampfabcheidung (Vapor deposition) der einzelnen Schichten auf ein geeignetes Substrat hergestellt. Geeignete Substrate sind zum Beispiel Glas oder Polymerfilme. Zur Dampfabcheidung können übliche Techniken eingesetzt werden wie thermische  
25 Verdampfung, Chemical Vapor Deposition und andere. In einem alternativen Verfahren können die organischen Schichten aus Lösungen oder Dispersionen in geeigneten Lösungsmitteln beschichtet werden, wobei dem Fachmann bekannte Beschichtungs-techniken angewendet werden.

30 Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (2) 500 bis 5000 Å, bevorzugt 1000 bis 2000 Å; Löcher-transportierende Schicht (3) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Licht-emittierende Schicht (4) 10 bis 1000 Å, bevor-  
zugt 100 bis 800 Å, Elektronen transportierende Schicht (5) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Kathode (6) 200 bis 10.000 Å, bevorzugt 300 bis 5000 Å. Die Lage der  
35 Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in dem erfindungsgemäßen OLED und somit das Emissionsspektrum des OLED können durch die relative Dicke jeder Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Elektronen/Löcher Rekombinationszone



in der Licht-emittierenden Schicht liegt. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten in dem OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdicken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann bekannt.

5

Durch Einsatz des erfindungsgemäß verwendeten Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II oder III als Emitttermolekül in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs können OLEDs mit hoher Effizienz erhalten werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Optimierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispielsweise können hoch effiziente Kathoden wie Ca, Ba oder LiF eingesetzt werden. Geformte Substrate und neue Löcher-transportierende Materialien, die eine Reduktion der Operationsspannung oder eine Erhöhung der Quanteneffizienz bewirken, sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche Schichten in den OLEDs vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen Schichten einzustellen und um Elektrolumineszenz zu erleichtern.

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, worin Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt aus stationären und mobilen Bildschirmen. Stationäre Bildschirme sind z.B. Bildschirme von Computern, Fernsehern, Bildschirme in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z.B. Bildschirme in Handys, Laptops, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen.

Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten Platin(II)-Komplexe der Formeln I, II oder III in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Platin(II)-Komplexe in diesen inversen OLEDs wiederum in der Licht-emittierenden Schicht, besonders bevorzugt als Licht-emittierende Schicht ohne weitere Zusätze, eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem Fachmann bekannt.

## Beispiele

### 1. Herstellung von Platin(II)-Komplexen

35

#### Allgemeines

Alle Lösungsmittel, die für spektrometrische Messungen verwendet werden, haben die entsprechende für spektrometrische Messungen geeignete Qualität.  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ , dppb (1,2-bis(Diphenylphosphino)benzol) und binap (1,1'-Binaphthyl) sowie Bathophen (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) und tert-Bu<sub>2</sub>bpy (4,4'-tert-Butyl-2,2'-bipyridin) sind kommerziell erhältlich und werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

a)  $[\text{Pt}(\text{dppb})(\text{CN})_2]$

Eine Mischung aus  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  (0,76 g, 3 mmol) und dppb (1,38 g, 3 mmol) werden in 70 ml Dimethylformamid gelöst und für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es bildet sich langsam ein weißer pulveriger Niederschlag. Der Niederschlag wird durch Filtration gesammelt, mit Diethylether gewaschen und über Silicagel unter reduziertem Druck getrocknet. Das erhaltene weiße Material wird durch Umkristallisation aus Dichlo-

15

Elementaranalyse:

C 55,42,

H 3,49,

N 4,04;

20 gefunden:

C 55,06,

H 3,60,

N 3,94.

25 b)  $[\text{Pt}(\text{binap})(\text{CN})_2] \times \text{H}_2\text{O}$

Eine Mischung von  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  (0,25g, 1 mmol) und binap (0,63 g, 1 mmol) in 40 ml Dimethylformamid wird für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration der Mischung wird Diethylether zu der erhaltenen Lösung hinzu gegeben. Dabei fällt ein leicht gelbes Pulver aus. Das gelbe Pulver wird durch Filtration gesammelt, mit Diethylether gewaschen und über Silicagel bei vermindertem Druck getrocknet. Das erhaltene leicht gelbe Material wird aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert, wobei 0,58 g (65 %) des gewünschten Produktes erhalten werden.

35 Elementaranalyse:

C 62,23,

H 3,86,

N 3,16;

gefunden:

C 62,68,

H 3,90,

N 3,07.

5

c)  $[Pt(bathophen)(CN)_2 \times H_2O]$

Die Herstellung von  $[Pt(bathophen)(CN)_2 \times H_2O]$  ist in J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5625 – 5627 offenbart.

10

d)  $[Pt(4,4'-Bu_2bpy)(CN)_2]^*$

15

0.99 g (4.0 mmol)  $Pt(CN)_2$  und 1.10 g (4.0 mmol) 4,4'-Di-tert.-butyl-2,2'-dipyridyl (4,4'- $Bu_2bpy$ ) wurden in 70 ml DMF 84 h lang unter Rückfluss erhitzt. Es resultierte eine schwach gelbe Lösung mit grünlichem Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat mit Diethylether versetzt. Es fiel ein feiner schwach gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und über Silicagel getrocknet wurde. Ausbeute: 0.94 g (46 % d. Th.). Die erhaltene Substanz wurde aus DMF/Diethylether umkristallisiert.

20

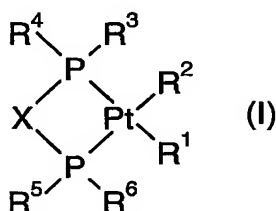
$C_{20}H_{24}N_4Pt$  (515.53): Ber. C 46.76, H 4.69, N 10.87; Gef. C 45.34, H 4.54, N 11.18.  
MS(ESI): 515 (77 %), 516 ( $MH^+$ , 100 %), 517 (82 %)

25

- Die Herstellung erfolgte analog zu  $[Pt(CN)_2(5,5'-Me_2bpy)]$  in Che, C.-M., Wan, K.-T., He, L.-Y., Poon, C.-K., Yam, V.W.-W., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 943.

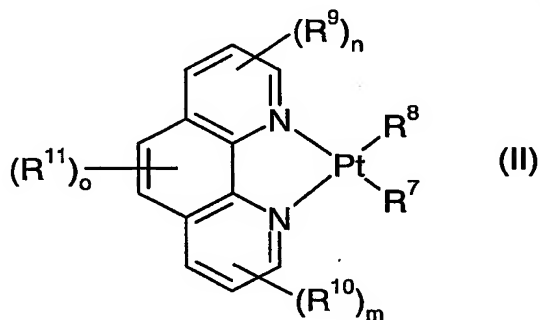
# Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von neutralen Platin(II)-Komplexen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
Platin(II)-Phosphinkomplexen der Formel (I)



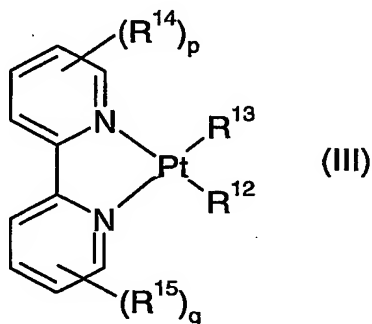
10

Platin(II)-Bathophen-Komplexen der Formel (II)



15

und  
Platin(II)-Bipyridyl-Komplexen der Formel (III)



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

20

R¹, R², R⁷,

R⁸, R¹², R¹³

unabhängig voneinander CN, Acetylid, Thiocyanat oder Isocyanat;

- $R^3, R^4, R^5, R^6,$   
 $R^9, R^{10}, R^{14}, R^{15}$  unabhängig voneinander eine Aryl-, Alkyl-, Heteroaryl- oder Alkenylgruppe,  
 X eine Arylengruppe oder eine Heteroarylengruppe,  
 5 o 0 bis 2,  
 p, q unabhängig voneinander 0 bis 4,  
 n, m unabhängig voneinander 0 bis 3;  
 als Emittermoleküle in organischen Licht-emittierenden Dioden.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Platin(II)-Phosphinkomplexen der Formel I  $R^1$  und  $R^2$  CN oder Acetylid, bevorzugt CN, und  $R^3, R^4, R^5$  und  $R^6$  einen Arylrest, bevorzugt unsubstituiertes Phenyl bedeuten, und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Phenylengruppe, die in der 1- und 2-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, und besonders bevorzugt unsubstituiert ist, einer Naphthalindiylgruppe, die in 2- und 3-Position oder 4- und 5-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist und besonders bevorzugt unsubstituiert ist, einer Phenanthrendiylgruppe, die in der 2- und 3-Position oder in der 4- und 5-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist und besonders bevorzugt unsubstituiert ist, einer 1,1'-Biphenylengruppe, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, und besonders bevorzugt unsubstituiert ist, einer 1,1'-Binaphthylengruppe, die in der 2- und 2'-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, und besonders bevorzugt unsubstituiert ist, besonders bevorzugt ist X ausgewählt aus einer Phenylengruppe, die in 1- und 2-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist und unsubstituiert ist, und einer 1,1'-Binaphthylengruppe, die in 2- und 2'-Position mit jeweils einem der beiden P-Atome der Formel I verknüpft ist, und unsubstituiert ist.
- 30 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Platin(II)-Komplexen der Formel II und den Platin(II)-Komplexen der Formel III  $R^7, R^8, R^{12}$  und  $R^{13}$  CN, m, n, p, q 0 oder 1 und o 0 bedeuten, und - wenn m, n = 1 bedeuten -  $R^9$  und  $R^{10}$  unsubstituiertes Phenyl bedeuten und - wenn p, q 1 bedeuten -  $R^{14}$  und  $R^{15}$  tert-Bu bedeuten.
- 35 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Platin(II)-Komplexe einkernige Komplexe sind.
- 40 5. Verwendung von Platin(II)-Komplexen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Licht-emittierende Schicht in OLEDs.

6. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Platin(II)-Komplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Emittermolekül.
7. Licht-emittierende Schicht bestehend aus mindestens einem Platin(II)-Komplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Emittermolekül.
8. OLED enthaltend eine Licht-emittierende Schicht gemäß Anspruch 6 oder 7.
9. Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen enthaltend ein OLED gemäß Anspruch 8.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09K11/06 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUNKLEY H., VOGLER A.: J. AM. CHEM. SOC., vol. 112, 1990, pages 5625-5627, XP002325154 cited in the application	1-9
Y	the whole document	1-9
X	CHE. C.-M. ET AL.: J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., vol. 14, 1989, pages 943-944, XP002325155 cited in the application	1-9
Y	EP 1 253 151 A (TORAY INDUSTRIES, INC) 30 October 2002 (2002-10-30) claim 1	1-9
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2005

Date of mailing of the International search report

04/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer:

Saldamli, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013944

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 648 270 A (KUHN ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) the whole document	1-9
A	----- US 2003/022019 A1 (SEO SATOSHI ET AL) 30 January 2003 (2003-01-30) the whole document	1-9
A	----- US 2003/205707 A1 (CHI-MING CHE ET AL) 6 November 2003 (2003-11-06) the whole document	1-9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013944

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1253151	A	30-10-2002	AT 286903 T	15-01-2005
			CN 1390841 A	15-01-2003
			DE 60202548 D1	17-02-2005
			EP 1253151 A1	30-10-2002
			JP 2003012676 A	15-01-2003
			TW 565604 B	11-12-2003
			US 2003082406 A1	01-05-2003
			JP 2003086379 A	20-03-2003
US 5648270	A	15-07-1997	US 5723218 A	03-03-1998
			US 6013802 A	11-01-2000
US 2003022019	A1	30-01-2003	CN 1513045 A	14-07-2004
			EP 1386953 A2	04-02-2004
			WO 03014257 A2	20-02-2003
			JP 2003007471 A	10-01-2003
US 2003205707	A1	06-11-2003	AU 2003218866 A1	17-11-2003
			WO 03093283 A1	13-11-2003
			EP 1499624 A1	26-01-2005

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/013944

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09K11/06 H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KUNKLEY H., VOGLER A.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 112, 1990, Seiten 5625-5627, XP002325154 in der Anmeldung erwähnt	1-9
Y	das ganze Dokument	1-9
X	CHE. C.-M. ET AL.: J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., Bd. 14, 1989, Seiten 943-944, XP002325155 in der Anmeldung erwähnt	1-9
Y	das ganze Dokument	
Y	EP 1 253 151 A (TORAY INDUSTRIES, INC) 30. Oktober 2002 (2002-10-30) Anspruch 1	1-9
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Saldamli, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T/EP2004/013944

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 648 270 A (KUHN ET AL) 15. Juli 1997 (1997-07-15) das ganze Dokument	1-9
A	US 2003/022019 A1 (SEO SATOSHI ET AL) 30. Januar 2003 (2003-01-30) das ganze Dokument	1-9
A	US 2003/205707 A1 (CHI-MING CHE ET AL) 6. November 2003 (2003-11-06) das ganze Dokument	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013944

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1253151	A	30-10-2002	AT 286903 T	15-01-2005
			CN 1390841 A	15-01-2003
			DE 60202548 D1	17-02-2005
			EP 1253151 A1	30-10-2002
			JP 2003012676 A	15-01-2003
			TW 565604 B	11-12-2003
			US 2003082406 A1	01-05-2003
			JP 2003086379 A	20-03-2003
US 5648270	A	15-07-1997	US 5723218 A	03-03-1998
			US 6013802 A	11-01-2000
US 2003022019	A1	30-01-2003	CN 1513045 A	14-07-2004
			EP 1386953 A2	04-02-2004
			WO 03014257 A2	20-02-2003
			JP 2003007471 A	10-01-2003
US 2003205707	A1	06-11-2003	AU 2003218866 A1	17-11-2003
			WO 03093283 A1	13-11-2003
			EP 1499624 A1	26-01-2005